

OIL-IN-WATER TYPE EMULSION FOR COSMETIC AND MEDICINE

Publication number: JP2001247452 (A)

Publication date: 2001-09-11

Inventor(s): DIETZ THOMAS DR; HAMEYER PETER; JENNI KLAUS +

Applicant(s): GOLDSCHMIDT AG TH +

Classification:

- international: A61K9/10; A61K8/00; A61K8/04; A61K8/06; A61K8/31; A61K8/34; A61K8/36; A61K8/37; A61K8/72; A61K8/89; A61K8/894; A61K8/898; A61K47/10; A61K47/12; A61K47/14; A61K47/34; A61K47/46; A61Q17/04; A61Q19/00; C08K5/00; C08L83/04; C08L101/14; A61K9/10; A61K8/00; A61K8/04; A61K8/30; A61K8/72; A61K47/10; A61K47/12; A61K47/14; A61K47/34; A61K47/46; A61Q17/04; A61Q19/00; C08K5/00; C08L83/00; C08L101/00; (IPC1-7): A61K9/10; A61K7/00; A61K7/42; A61K7/48; A61K47/10; A61K47/12; A61K47/14; A61K47/34; A61K47/46; C08K5/00; C08L83/04; C08L101/14

- European: A61Q19/00; A61K8/06; A61K8/34C; A61K8/37; A61K8/37C; A61K8/894; A61Q17/04

Application number: JP20010029109 20010206

Priority number(s): DE20001007649 20000219

Also published as:

 EP1125574 (A2)

 EP1125574 (A3)

 EP1125574 (B1)

 US2001046507 (A1)

 US7074419 (B2)

[more >>](#)

Abstract of JP 2001247452 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a homogeneous and stable oil-in-water type emulsion having smooth feeling after applied and moreover sustaining the feeling. **SOLUTION:** A polyether modified polysiloxane represented by the general formula (I): $R(CH_3)_2SiO-[CH_3(CH_2)_2SiO]_n-Si(CH_3)_2R(I)$ [wherein, (n) is 50-250; R_s are each-(CH₂)_m-O-(C₂H₄O)_x-(C₃H₆O)_yR₁; (m) is 2-4; (x) is 3-100; (y) is 0-50; R₁ is H, CH₃ or CH₂CH₃; and the weight ratio of the polyether group R to the total molecular mass is <=45 wt.% when calculated according to the prescribed formula] is used to prepare the oil-in-water type emulsion for a cosmetic or a medicine and the oil-in-water emulsion is obtained by including the polysiloxane.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-247452

(P2001-247452A)

(43)公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード ⁸ (参考) |
|--------------------------|------|--------------|--------------------------|
| A 6 1 K 9/10 | | A 6 1 K 9/10 | |
| 7/00 | | 7/00 | N |
| | | | J |
| 7/42 | | 7/42 | |
| 7/48 | | 7/48 | |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全 17 頁) 最終頁に統く

| | | | |
|-------------|---------------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願2001-29109(P2001-29109) | (71)出願人 | 500442021 ゴールドシュミット アーゲー ドイツ国, ディー-45127 エッセン, ゴールドシュミットシュトラッセ 100 |
| (22)出願日 | 平成13年2月6日 (2001.2.6) | (72)発明者 | トーマス ディーツ ドイツ国, ディー-45259 エッセン, ボンネンベルグシュトラッセ 18 |
| (31)優先権主張番号 | 1 0 0 0 7 6 4 9, 1 | (72)発明者 | ピーター ハメヤー ドイツ国, ディー-45138 エッセン, ゼンバーシュトラッセ 5 |
| (32)優先日 | 平成12年2月19日 (2000.2.19) | (74)代理人 | 100079108 弁理士 稲葉 良幸 (外2名) |
| (33)優先権主張国 | ドイツ (DE) | | |
| | | | 最終頁に統く |

(54)【発明の名称】 化粧用および医薬用水中油型エマルション

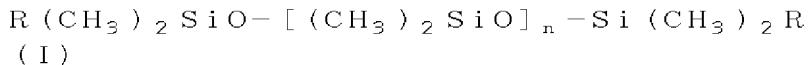
(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 化粧用又は医薬用水中油型エマルションを調製するために、下記一般式 (I) で表されるポリエーテル変性ポリシロキサンを使用することおよびこのポリシロキサンを含有してなる水中油型エマルションを提供する。R (CH₃)₂SiO - [(CH₃)₂SiO]_n - Si(CH₃)₂R (I)
(式中、n=50~250、R=-(CH₂)_m-O-(C₂H₄O)_x-(C₃H₆O)_yR¹、m=2~4、x=3~100、y=0~50、R¹=H、C₃、又はCH₂CH₃、全分子質量に対するポリエーテル基Rの重量比率は、所定の式に従って計算した場合、45重量%以下。)

【効果】 均質で安定な水中油型エマルションを得ることができ、適用後感触がすべすべしており、しかもその感触は持続する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表されるポリエーテル



〔式中、

$$n = 50 \sim 250$$

$$R = -(CH_2)_m - O - (C_2H_4O)_x - (C_3H_6O)_y R^1$$

$$m = 2 \sim 4$$

$$x = 3 \sim 100$$

$$\text{「全分子質量に対するポリエーテル基Rの重量比率(%)」} = (MW_{\text{ポリエーテル基}} / MW_{\text{合計}}) \cdot 100$$

〔式中、

$$MW_{\text{合計}} = MW_{\text{シリコーン基}} + MW_{\text{ポリエーテル基}}$$

$$MW_{\text{シリコーン基}} = n \cdot 74.1 + 132.2$$

$$MW_{\text{ポリエーテル基}} = 2 \cdot (m \cdot 14 + 16 + x \cdot 44 + y \cdot 58 + z)$$

ただし、 $z = 1, 15, \text{または} 29$ 。〕

【請求項2】 前記一般式(I)で表されるポリエーテルシロキサン1種以上、

増稠剤および安定剤として液晶構造形成性親水性ワックスおよび/または水膨潤性有機ポリマ、

化粧用オイルおよびワックス、ならびに助剤および有効成分、

を含有してなる、請求項1に記載の化粧用または医薬用水中油型エマルション。

【請求項3】 ステアリルアルコール、ステアリン酸、および/またはグリセリルステアレートからなる群より選ばれる極性ワックスを増稠剤および共乳化剤として含有してなる、請求項1または2に記載の化粧用または医薬用水中油型エマルション。

【請求項4】 共乳化剤が存在し、前記一般式(I)で表されるポリエーテルシロキサンの比率が、乳化剤の全量を基準にして、少なくとも50重量%である、請求項2または3に記載の化粧用または医薬用水中油型エマルション。

【請求項5】 乳化剤の全量に対する共乳化剤の比率が、5~49重量%である、請求項2~4のいずれか一項に記載の化粧用または医薬用水中油型エマルション。

【請求項6】 追加される助剤および添加剤が、紫外線防御遮蔽剤、酸化防止剤、保存剤、防虫剤、セルフタンニング剤、香料油、染料、および有効成分からなる群より選ばれる、請求項1~5のいずれか一項に記載の化粧用または医薬用水中油型エマルション。

【請求項7】 シリコーン様油成分が含まれていない、請求項1~6のいずれか一項に記載の化粧用または医薬用水中油型エマルション。

【請求項8】 鎖状または揮発性環状ポリジメチルシロキサンが含まれていない、請求項1~7のいずれか一項に記載の化粧用または医薬用水中油型エマルション。

ルシロキサンを1種以上含有してなる化粧用または医薬用水中油型エマルション。

$$y = 0 \sim 50$$

$$R^1 = H, CH_3, \text{または} CH_2CH_3,$$

全分子質量に対するポリエーテル基Rの重量比率は、下記式(I I)に従って計算した場合、45重量%以下である。

$$\text{「全分子質量に対するポリエーテル基Rの重量比率(%)」} = (MW_{\text{ポリエーテル基}} / MW_{\text{合計}}) \cdot 100 \quad (I I)$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化粧用および医薬用水中油型エマルションを調製するために規定の構造をもつポリエーテル変性ポリシロキサンを使用することおよびこのポリシロキサンを含有してなる水中油型エマルションに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】化粧用および医薬用エマルションの大多数は水中油型である。すなわち、油相(「分散相」)が水相(「コヒーレント相」)中に小さな液滴の形態で非常に細かく分散されている。水、油、および乳化剤だけからなりかつ分散相の含有率が60重量%未満であるエマルションの粘度は、コヒーレント相の粘度に等しく、従って、水中油型エマルションの場合には水の粘度に等しい。皮膚感触が理由で、化粧用エマルションに含まれる油相は平均で30%以下である。すなわち、この場合にもそれ自体は水のようにさらさらしたものであろう。しかしながら、消費者は、一般的には、ローション様(高い粘度)~クリーム様(半固体)の粘稠性を望んでおり、またエマルションの安定性はコヒーレント相の粘度とともに増大するので、水中油型エマルションの「増粘」は不可欠である。この目的に対して、互いに併用可能な2つの基本的に異なる方法が存在する。第一の方法は、次の事実に基づくものである。すなわち、特定の水中油型乳化剤は、いわゆる「親水性ワックス」と一緒になってコヒーレント水相中に液晶(ラメラ)構造を形成することができ、更に、この液晶構造は互いに連結されて三次元網状構造を形成する。これに伴って、第一に、エマルションの粘度が大きく増大し、第二に、油滴が互いに分離され、エマルションの安定性が向上する。「親水性ワックス」としては、例えば、ステアリルアルコール、ステアリン酸、およびグリセリルステアレートが挙げられる。もう一つの方法は、いわゆる「親水性コロイド」が自重の何倍もの水を吸収および連結して水の粘度を増大させることができることに基づいている。このような水膨潤性有機ポリマとしては、例えば、架橋ポリアクリレート(「カル

ボマ」) および多糖、具体的には、キサンタンガムが挙げられる。しかしながら、これらの二つの増粘方法には、そこで使用される物質がエマルションの適用時または適用後に皮膚感触に悪影響を及ぼす可能性があるという欠点がある。この場合、例えば、比較的多量の親水性ワックスを存在させると、エマルションを展着させることができかなり困難になり、しかもうんざりするワックス様の皮膚感触が残ることが多い。一方、水潤性有機ポリマもまた、適用上の欠点を呈する。この場合、例えば、カルボマを用いると、いわゆる「急速破壊効果」が観測される。これは、エマルションを皮膚の電解質に接触させたときに直ちにエマルションが破壊される現象を意味すると考えられる。この現象は、擦ったときに「水の滲みだし」を生じることから実証され、不快感を伴うことが多い。

【0003】水中油型エマルションを調製するために、通常、8~18のHLB値を有する乳化剤が使用される。HLB値は、界面活性剤を特性付けるための無次元パラメータであり、分子中の親水性部分対親油性部分の比(HLB=親水性-親油性バランス)を表している。これに関して、Griffithによる多数の実験に基づいて(J. Soc. Cosmet. Chem. 1949, 1, 311)、例えば、3~6のHLB値を有する界面活性剤は油中水型乳化剤として好適であり、6~8のHLB値を有する界面活性剤は潤滑剤として好適であり、8より大きいHLB値を有する界面活性剤は水中油型乳化剤として好適であることが分かっている。最も簡単な場合として、HLB値は、乳化剤の親水性部分、例えば、ポリエチレングリコール部分のパーセント比率を2で割ることによって計算される。従って、例えば、エチレンオキシド(MW=880g/mol)とステアリン酸(284g/mol)との付加生成物の場合、親水性部分は76%であるので、これはHLB値15(76/5)に相当する。このHLBの概念は、本来は、炭素、水素、および酸素以外の原子を含有しない非イオン性物質に限定されたものであった。更に、このHLB値の定義は、厳密には、親水性部分がエチレングリコール単位のほかにプロピレングリコール単位をも含有する物質には当てはまらない。

【0004】8よりも著しく大きなHLB値を有する乳化剤の欠点は、それよりも低いHLB値を有する乳化剤よりもマイルドさが弱いことである。更に、親水性が高いため、より再分散され易い。すなわち、水を用いて、より容易に皮膚から洗い流すことができる。こうした性質は、例えば、耐水性でなければならない日焼け止め処方物の場合には望ましくない。これとは逆に、約8以下のHLB値を有する乳化剤は、皮膚上に疎水性皮膜を形成して過度の水の損失を防止する。従って、保護効果を有する。8未満のHLB値を有する乳化剤を必要とする油中水型エマルションは、より早く親水性乳化剤を取り

込む水中油型エマルションよりも強い保護効果を有するという事実は、恐らく、このことが主な理由であろう。しかしながら、通常は、水中油型エマルションが消費者に好まれている。なぜなら、外相が水性であるため、より容易に展着するからである。

【0005】ポリエーテルシロキサンを含有する水中油型エマルションは、以下に示されているように従来技術から周知である。

【0006】EP 0 154 837 A2には、櫛型で末端がキャップされたポリエーテルシロキサンと、10以上のHLB値を有する界面活性剤と、乳化剤として脂肪アルコールとを含有してなる低粘度の水中油型エマルションが記載されている。このエマルションは、油相の含有率が低く、その油相は、主に、シリコーン油からなり、更に、水相にはエタノールが含まれている。

【0007】EP 0 279 319 Aには、乳化剤としてポリエーテルシロキサンを含有してなる顔料入り水中油型エマルションが記載されている。この乳化剤のポリエーテル基にはポリオキシプロピレンユニットが最大で50モル%含まれており、その油相は、主に、未改質またはアルキル改質シリコーン油からなる。

【0008】EP 0 516 547 Aには、9~12のHLB値を有する櫛型ポリエーテルシロキサンを乳化剤として含有してなる水中油型エマルションが記載されている。この乳化剤のポリエーテルは、独占的に、末端OH基を有するポリエチレンオキシドからなる。油相は、鎖状または環状シロキサンからなる。

【0009】DE 4 41 799 C1には、二つの分離した相を有する形態の化粧用組成物が記載されている。この組成物は、光学的に互いに分離されており、適用前にそのまま振盪することによって合体させ、均質なエマルションにすることが可能である。また、適用後、再び急速に分離して分離相を形成する。使用される乳化剤は、櫛型ポリエーテルシロキサンである。

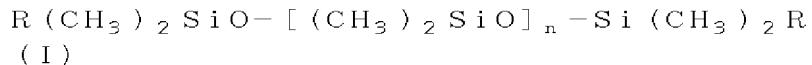
【0010】EP 0 627 259 A2には、4~7のHLB値を有するシリコーンポリエーテルは水中シリコーン型エマルションを調製するためにも使用可能であることが開示されている。これらのエマルションは、シリコーン油および第一のシリコーンポリエーテルからなる油相を、第二のシリコーンポリエーテルを含有する水相中に入れて攪拌することによって調製される。これらのシリコーンポリエーテルはいずれも、櫛型の構造をもつ。

【0011】従来技術は次のように要約することができる。シリコーンポリエーテルを乳化剤として含有する水中油型エマルションは周知であり、この場合には、油相のほとんどの部分がシリコーン油からなり、シリコーンポリエーテルは櫛型の構造をもつ。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式

(I) で表されるポリエーテルシロキサンを1種以上含有してなる化粧用または医薬用水中油型エマルションを



〔式中、

$$n = 50 \sim 250$$

$$R = -(CH_2)_m - O - (C_2H_4O)_x - (C_3H_6O)_y R^1$$

$$m = 2 \sim 4$$

$$x = 3 \sim 100$$

$$\frac{\text{「全分子質量に対するポリエーテル基Rの重量比率(%)」}}{\text{エーテル基} / \text{MW合計}} \cdot 100$$

〔式中、

$$MW_{\text{合計}} = MW_{\text{シリコーン基}} + MW_{\text{ポリエーテル基}}$$

$$MW_{\text{シリコーン基}} = n \cdot 74.1 + 132.2$$

$$MW_{\text{ポリエーテル基}} = 2 \cdot (m \cdot 14 + 16 + x \cdot 44 + y \cdot 58 + z)$$

ただし、 $z = 1, 15, \text{または} 29.$ 〕

【0015】本発明は、(a) 前記一般式(I)で表されるポリエーテルシロキサン1種以上、

(b) 場合により共乳化剤1種以上、

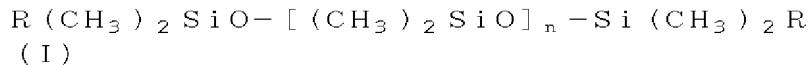
(c) 増稠剤および安定剤として液晶構造形成性親水性ワックスおよび/または水膨潤性有機ポリマ、

(d) 化粧用オイルおよびワックス、ならびに

(e) 通常の助剤および有効成分、を含有してなる、前記化粧用または医薬用水中油型エマルションを提供するものである。

【0016】本発明は、ステアリルアルコール、ステアリン酸、および/またはグリセリルステアレートからなる群より選ばれる極性ワックスを増稠剤および共乳化剤として含有してなる、前記化粧用または医薬用水中油型エマルションを提供するものである。

【0017】本発明は、共乳化剤が存在する場合、前記一般式(I)で表されるポリエーテルシロキサンの比率が、乳化剤の全量を基準にして、少なくとも50重量



〔式中、

$$n = 50 \sim 250$$

$$R = -(CH_2)_m - O - (C_2H_4O)_x - (C_3H_6O)_y R^1$$

$$m = 2 \sim 4$$

$$x = 3 \sim 100$$

$$\frac{\text{「全分子質量に対するポリエーテル基Rの重量比率(%)」}}{\text{エーテル基} / \text{MW合計}} \cdot 100$$

〔式中、

$$MW_{\text{合計}} = MW_{\text{シリコーン基}} + MW_{\text{ポリエーテル基}}$$

$$MW_{\text{シリコーン基}} = n \cdot 74.1 + 132.2$$

$$MW_{\text{ポリエーテル基}} = 2 \cdot (m \cdot 14 + 16 + x \cdot 44 + y \cdot 58 + z)$$

提供するものである。

【0013】

$$y = 0 \sim 50$$

$$R^1 = H, CH_3, \text{または} CH_2CH_3,$$

全分子質量に対するポリエーテル基Rの重量比率は、下記式(I1)に従って計算した場合、45重量%以下である。

【0014】

$$\text{「全分子質量に対するポリエーテル基Rの重量比率(%)」} = (MW_{\text{ポリ}})$$

$$(I1)$$

%、特に65~90重量%である、前記化粧用または医薬用水中油型エマルションを提供するものである。

【0018】本発明は、乳化剤の全量に対する共乳化剤の比率が、5~49重量%、特に10~35重量%である、前記化粧用または医薬用水中油型エマルションを提供するものである。

【0019】本発明は、追加される助剤および添加剤が、紫外線防御遮蔽剤、酸化防止剤、保存剤、防虫剤、セルフタンニング剤、香料油、染料、および有効成分からなる群より選ばれる、前記化粧用または医薬用水中油型エマルションを提供するものである。

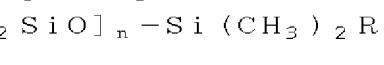
【0020】本発明は、シリコーン様油成分が含まれていない、前記化粧用または医薬用水中油型エマルションを提供するものである。

【0021】本発明は、鎖状または揮発性環状ポリジメチルシロキサンが含まれていない、前記化粧用または医薬用水中油型エマルションを提供するものである。

【0022】

【発明の実施の形態】第一の実施形態において、本発明は、下記一般式(I)で表されるポリエーテルシロキサンを1種以上含有してなる化粧用または医薬用水中油型エマルションを提供する。

【0023】



$$y = 0 \sim 50$$

$$R^1 = H, CH_3, \text{または} CH_2CH_3,$$

全分子質量に対するポリエーテル基Rの重量比率は、下記式(I1)に従って計算した場合、45重量%以下である。

【0024】

$$\text{「全分子質量に対するポリエーテル基Rの重量比率(%)」} = (MW_{\text{ポリ}})$$

$$(I1)$$

ただし、 $z = 1, 15, \text{または} 29.$ 〕

【0025】本発明の更なる実施形態には、(a) 一般式(I)で表されるポリエーテルシロキサン1種以上、

(b) 増稠剤および安定剤として液晶構造形成性親水性ワックスおよび/または水膨潤性有機ポリマ、(c) 化

粧用オイルおよびワックス、ならびに(d)通常の助剤および有効成分、を含有してなる化粧用または医薬用水中油型エマルションが含まれる。

【0026】驚くべきことに、好ましくは乳化剤有効成分として規定の構造をもつ疎水性ポリエーテル変性ポリシロキサンを用いると、均質で安定な水中油型エマルションを得ることができ、特に、油成分としてシリコーン化合物をほとんどまたはまったく含有しない水中油型エマルションをも得ることができることが判明した。このほか、驚くべきことに、この特定のタイプのポリエーテルシロキサンを用いた場合、化粧用水中油型エマルションで普通に見られる粘稠性付与構造は、親水性ワックスの液晶構造または水膨潤性有機ポリマから形成されたゲル構造をとるため、従来の親水性ポリエーテルシロキサンを用いた場合よりも攪乱を受けにくい。こうした攪乱は、例えば、親水性ワックスを用いてクリーム様粘稠性をもたせたエマルションを調製した直後に砂目状の外観を呈することから、または水膨潤性有機ポリマの場合には、エマルションの粘度が低下することから実証される。また、本発明に従って使用したポリエーテルシロキサンが、従来の増稠剤によって引き起こされる適用性の問題、例えば、ざらざらしたワックス様の皮膚感触、

「急速破壊効果」、および「白化」(=擦り込み時の起泡)を最小限に抑えるかまたは完全に取り除くこと、更には、皮膚感触に対して直接的にポジティブな影響を与えることは、予測不可能なことであった。また、特に、エマルションを擦り込んだ後の皮膚感触(「適用後感触」)がビロードや絹のように非常にすべすべした感触であり、しかも、その感触が長期間にわたって持続する。こうした特有な皮膚感触は、標準的な商用の有機乳化剤または本発明に係る α , ω -ポリエーテルシロキサン以外の乳化剤を、例えば、環状または鎖状ポリジメチルシロキサンのような油溶性シリコーン化合物と併用したとしても、得られない。従って、本発明の特定の実施形態には、シリコーン様油成分が含まれていない水中油型エマルションが含まれる。

【0027】これらのポリエーテルシロキサンには疎水性という好ましい特性があるおかげで、次のような効果、すなわち、皮膚に対して極めてマイルドであり、皮膚上に疎水性皮膜が形成されて皮膚を乾燥から保護し、更に、エマルションを水で除去することがかなり困難になる(このことは、例えば、耐水性日焼け止め調製物には有用である)という効果も期待される。

【0028】従来技術における以前の研究から分かるように、ポリエーテルシロキサンは、タイプに関係なく、共乳化剤なしで単独使用した場合、ステアリルアルコールやグリセリルステアレートのような親水性ワックスとの相互作用によってコヒーレント水相中に液晶構造を形成することができず、従って、所要のローション様またはクリーム様粘稠性および安定性が得られない。しかし

ながら、驚くべきことに、共乳化剤をごく僅かな比率で使用すると、こうした液晶構造の形成が可能になり、更に、本発明に係るポリエーテルシロキサンだけを用いて、均質で長期間安定なエマルションを得ることができる。例えば、糊型の親水性シロキサンを用いた比較実験では、調製および冷却の後で得られたクリームは、著しく不均質な砂目状のものであった。

【0029】本発明に係るポリエーテルシロキサンと、従来技術から周知であり水中油型エマルションの調製に用いられるポリエーテルシロキサンとを厳密に区別するために、本発明者らは、特に次の理由により、HLB値を用いずに、全分子量に対するポリエーテル基の重量比率を用いる。すなわち、このクラスの乳化剤にはケイ素原子が含まれており、しかもポリエーテル基中にプロピレングリコールが含まれていてもよいので、HLB値の古典的な計算は不正確になる恐れがある。A. J. O

Lenickら(Cosm. & Toil., 111, 1996, 37-44)によるいわゆる「三次元HLBの概念」を用いて特性付けを行うことも、それほど有用であるとは思われない。その理由は、シリコーンポリエーテルには純粋な有機油相に可溶な成分が含まれていないため、この系を用いた場合、シリコーンポリエーテルを用いても安定な水中油型エマルションも油中水型エマルションも得られないと予測されるからである。より詳細には、この予想は、以下に記載のポリエーテルシロキサンを本発明に従って使用した場合には当てはまらない。「三次元HLBの概念」では、乳化剤の水溶性成分および油溶性成分のほかに、シリコーンに可溶な成分も考慮の対象になる。この場合、水溶性部分に対するHLB値(0~20)および油溶性部分に対するHLB値(0~20)、20と水溶性および油溶性部分に対するHLB値の合計との差から生じるシリコーンに可溶な部分に対するHLB値によって、乳化剤は既に明瞭に特性付けされている。斜辺が0~20の古典的なHLBスケールを表している直角三角形において、乳化剤の対応するHLB値に応じて、特定のタイプの安定なエマルションの得られる領域が囲まれる。エマルションの可能なタイプは、油中水型、水中油型、シリコーン中水型、水中シリコーン型、シリコーン中油型、および油中シリコーン型である。HLB三角形から、例えば、次のことが明らかになる。すなわち、水溶性部分に対するHLB値が9~18であるシリコーンポリエーテル(この場合、油溶性部分のHLB値は0である)は水中シリコーン型エマルションを生成するが、HLB値が3~6の場合には、シリコーン中水型エマルションを生成する。更に、シリコーンポリエーテルを用いても、安定な水中油型エマルションも油中水型エマルションも得られないことがこの三角形から推定できる。このことは、シリコーンポリエーテルには有機油相に可溶な成分が含まれていないことから自明なことであると思われる。また、このこと

から、従来技術ではシリコーンポリエーテルを含有してなるエマルションを扱う際に水相のほかに第二相として独占的にまたは主としてシリコーン油を含むものだけをこれまで対象にしてきたのはなぜかが説明される。

【0030】本発明に係るポリエーテルシロキサンについての特筆すべき事実としては次の点が挙げられる。すなわち、従来技術で使用されてきたシリコーンポリエーテルとは対照的に、櫛型ではなく、直鎖状非分枝シリコーン鎖の二つの末端にポリエーテル基を有し、しかも全分子質量に対するポリエーテル基の重量比率は45%以下である。また、本発明に係るエマルションは、1種以上の共乳化剤を更に含有することができ（ただし、本発明に係るポリエーテルシロキサンよりも低い比率でなければならない）、化粧用エマルションに特有な増稠剤および安定剤を含有することもできる。

【0031】更なる実施形態において、本発明には、一般式（I）で表されるポリエーテルシロキサンを更なる乳化剤と組み合わせてなるエマルションが含まれる。ただし、乳化剤の合計に対する一般式（I）で表されるポリエーテルシロキサンの比率は、50重量%よりも多く、好ましくは65～90重量%である。

【0032】好適な更なる乳化剤は、例えば、次の群に含まれる少なくとも1種から選ばれた非イオン性界面活性剤である。

【0033】・櫛型ポリエーテルシロキサン。

【0034】・エチレンオキシド2～30モルおよび/またはプロピレンオキシド0～5モルと、8～22個の炭素原子を有する直鎖状脂肪アルコール、12～22個の炭素原子を有する脂肪酸、およびアルキル基中に8～15個の炭素原子を有するアルキルフェノールとの付加生成物。

【0035】・エチレンオキシド1～30モルとグリセロールとの付加生成物のC12/18-脂肪酸モノーおよびジエステル。

【0036】・6～22個の炭素原子を有する飽和および不飽和脂肪酸ならびにそのエチレンオキシド付加生成物のグリセロールモノーおよびジエステルならびにソルビタンモノーおよびジエステル。

【0037】・アルキル基中に8～22個の炭素原子を有するアルキルモノーおよびオリゴグリコシドならびにそのエトキシル化類似体。

【0038】・エチレンオキシド15～60モルとひまし油および/または水素化ひまし油との付加生成物。

【0039】・ポリオールエステル、特に、ポリグリセロールエステル、例えば、ポリグリセロールポリリシノレート、ポリグリセロール12-ヒドロキシステアレート、またはポリグリセロールダイマレート。このほかに好適なものとしては、これらのクラスの物質2種以上からなる化合物の混合物がある。

【0040】・エチレンオキシド2～15モルとひまし

油および/または水素化ひまし油との付加生成物。

【0041】・直鎖状、分枝状、不飽和、または飽和C6/22-脂肪酸、リシノール酸、および12-ヒドロキシステアリン酸と、グリセロール、ポリグリセロール、ペントエリトリトール、ジペントエリトリトール、糖アルコール（例えば、ソルビトール）、アルキルグルコシド（例えば、メチルグルコシド、ブチルグルコシド、ラウリルグルコシド）、およびポリグルコシド（例えば、セルロース）をベースとした部分エステル。

【0042】・モノー、ジー、およびトリアルキルホスフェート、ならびにモノー、ジー、および/またはトリ-P EGアルキルホスフェート、更にはその塩。

【0043】・ラノリンアルコール

・ポリシロキサン-ポリアルキル-ポリエーテルコポリマ、またはその対応する誘導体。

【0044】・独国特許第11 65 574号に係るペントエリトリトール、脂肪酸、クエン酸、および脂肪アルコールの混合エステル、ならびに/あるいは6～22個の炭素原子を有する脂肪酸、メチルグルコシド、およびポリオール、好ましくは、グリセロールまたはポリグリセロールの混合エステル。

【0045】・ポリアルキレングリコール。

【0046】・ベタイン。

【0047】・エステルクワット（テトラエステル）。

【0048】・長鎖アルキルスルホン酸および長鎖アルキルエーテルスルホン酸のナトリウム塩、カリウム塩、またはアンモニウム塩。

【0049】エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドと、脂肪アルコール、脂肪酸、アルキルフェノール、脂肪酸のグリセロールモノーおよびジエステルならびにソルビタンモノーおよびジエステル、あるいはひまし油と、の付加生成物は、周知の市販品である。これらは同族体混合物であり、その平均アルコキシル化度は、エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドの量と、その付加反応の対象となる基質の量との比に相当する。

【0050】更に、双性イオン界面活性剤を乳化剤として使用することができる。双性イオン界面活性剤は、分子中に少なくとも1個の第四級アンモニウム基と少なくとも1個のカルボキシレートおよび1個のスルホネート基とを有する界面活性化合物を表すために使用される用語である。特に好ましい双性イオン界面活性剤は、いわゆるベタインであり、具体的には、N-アルキル-N、N-ジメチルアンモニウムグリシネット、例えば、ココアルキルジメチルアンモニウムグリシネット、N-アシルアミノプロピル-N、N-ジメチルアンモニウムグリシネット、例えば、コカアシルアミノプロピルジメチルアンモニウムグリシネット、および2-アルキル-3-カルボキシルメチル-3-ヒドロキシエチルイミダゾリン（以上のいずれの場合についてもアルキル基またはア

シル基中には8~18個の炭素原子が含まれる）、ならびにコカシルアミノエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルグリシネットが挙げられる。特に好ましいのは、CTFA名コカミドプロピルベタインとして知られている脂肪酸アミド誘導体である。同様に好適な乳化剤は、両性界面活性剤である。両性界面活性剤は、分子中に、C8/C18-アルキル基または-アシル基以外に、少なくとも1個の遊離アミノ基および少なくとも1個のCOOH基またはSO₃H基を含有し、内部塩を形成することができる界面活性な化合物を意味すると理解されている。好適な両性界面活性剤としては、例えば、N-アルキルグリシン、N-アルキルプロピオニ酸、N-アルキルアミノ酪酸、N-アルキルイミノジプロピオニ酸、N-ヒドロキシエチル-N-アルキルアミドプロピルグリシン、N-アルキルタウリン、N-アルキルサルコシン、2-アルキルアミノプロピオニ酸、およびアルキルアミノ酢酸（以上のいずれの場合についてもアルキル基中には8~18個の炭素原子が含まれる）が挙げられる。特に好ましい両性界面活性剤は、N-ココアルキルアミノプロピオネット、コカシルアミノエチルアミノプロピオネット、およびC12/C18-アシルサルコシンである。両性界面活性剤のほかに、第四級乳化剤も好適であり、エステルクワット（esterquat）タイプのものが特に好ましい。好ましくは、メチル四級化ジ脂肪酸トリエタノールアミンエステル塩である。

【0051】本発明に係る水中油型エマルションの更なる実施形態には、ステアリルアルコール、ステアリン酸、および/またはグリセリルステアレートからなる群より選ばれる親水性ワックスを増稠剤として、また親水性ワックスと共に液晶構造を形成することができる有機乳化剤を共乳化剤として含有してなるエマルションが含まれる。好ましくは、乳化剤の全量に対する有機共乳化剤の比率は5~49重量%であり、特に好ましくは、10~35重量%の比率である。本発明に係るポリエーテルシロキサンの比率は、乳化剤の全量の少なくとも1重量%である。

【0052】好適な増稠剤は、主に、12~22個、好ましくは16~18個の炭素原子を有する脂肪アルコールまたはヒドロキシル脂肪アルコールであり、そのほかに部分グリセリド、脂肪酸、またはヒドロキシ脂肪酸が挙げられる。好適な増粘剤は、例えば、多糖、特に、キサンタンガム、グーガム、寒天、アルギニート、およびチロース、カルボキシメチルセルロースおよびヒドロキシエチルセルロース、ならびに脂肪酸の高分子量ポリエチレングリコールモノーおよびジエステル、ポリアクリレート（例えば、Goodrich製のカルボポール、Goldschmidt製のTEGOカルボマ、またはSigma製のSynthalen）、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、およびポリビニルビロリドン、界面活性剤、例えば、エトキシル化脂肪酸グ

リセリド、脂肪酸とペニタエリトリトールやトリメチロールプロパンのようなポリオールとのエステル、同族体分布の狭い脂肪アルコールエトキシレート、またはアルキルオリゴグルコシドが挙げられる。

【0053】油相として好適なものは、例えば、化粧用および医薬用油成分としてならびに潤滑剤の成分として知られている油成分である。こうした物質としては、特に、2~44個の炭素原子を有する直鎖状および/または分枝状モノーおよび/またはジカルボン酸と、1~22個の炭素原子を有する直鎖状および/または分枝状飽和または不飽和アルコールとのモノーまたはジエステルが挙げられる。このほかに本発明の目的の範囲内にある好適なものとしては、2~36個の炭素原子を有する脂肪族二官能性アルコールと、1~22個の炭素原子を有する一官能性脂肪族カルボン酸とのエステル化生成物が挙げられる。油成分として好適なモノエステルとしては、例えば、12~22個の炭素原子を有する脂肪酸のメチルエステルおよびイソプロピルエステル、例えば、メチルラウレート、メチルステアレート、メチルオレエート、メチルエルケート、イソプロピルバルミテート、イソプロピルミリストート、イソプロピルステアレート、イソプロピルオレエートが挙げられる。他の好適なモノエステルとしては、例えば、n-ブチルステアレート、n-ヘキシルラウレート、n-デシルオレエート、イソオクチルステアレート、イソノニルバルミテート、イソノニルイソノナノエート、2-エチルヘキシルバルミテート、2-エチルヘキシルラウレート、2-ヘキシルデシルステアレート、2-オクチルドデシルバルミテート、オレイルオレエート、オレイルエルケート、エルシルオレエート、ならびに工業用脂肪族アルコールカットと工業用脂肪族カルボン酸混合物とから得られるエステル、例えば、12~22個の炭素原子を有する不飽和脂肪アルコールと、動物性および植物性脂肪から得られる12~22個の炭素原子を有する飽和および不飽和脂肪酸とのエステルが挙げられる。しかしながら、このほかに好適なものとしては、天然に産するモノエステルまたはワックスエステルの混合物、例えば、ホホバ油中または鯨油中に存在するものが挙げられる。

【0054】好適なジカルボン酸エステルとしては、例えば、ジ-n-ブチルアジペート、ジ-n-ブチルセバケート、ジ-(2-エチルヘキシル)アジペート、ジ-(2-ヘキシルデシル)サクシネート、D-イソトリデシルアセレートが挙げられる。好適なジオールエステルとしては、例えば、エチレングリコールジオレエート、エチレングリコールジイソトリデカノエート、プロピレングリコールジー(2-エチルヘキサノエート)、ブタンジオールジイソステアレート、およびネオペンチルグリコールジカプリレートが挙げられる。

【0055】このほかに油成分として好ましいものは、脂肪酸トリグリセリドである。ただし、このうち、天然

に産する油および脂肪が好ましい。好適な油成分としては、例えば、天然の植物油、具体的には、オリーブ油、ヒマワリ油、大豆油、落花生油、菜種油、扁桃油、バーム油、または椰子油やバーム核油の液状画分、ならびに動物油、具体的には、牛脚油、牛脂の液状画分、あるいはカプリル酸／カプリン酸混合物の合成トリグリセリド、工業等級オレイン酸もしくはパルミチン酸／オレイン酸混合物のトリグリセリドが挙げられる。

【0056】好適な更なる助剤および添加剤は、特に、紫外線防御遮蔽剤である。

【0057】紫外線防御遮蔽剤は、紫外線を吸収して吸収したエネルギーを長波長の放射線の形態で、例えば、熱の形態で再放出することのできる有機物質を意味するものとみなされる。UVBフィルタ剤は油溶性であっても水溶性であってもよい。油溶性物質としては、以下のものが挙げられる。

【0058】・3-ベンジリデンカンファーおよびその誘導体、例えば、3-(4-メチルベンジリデン)カンファー。

【0059】・4-アミノ安息香酸誘導体、好ましくは、2-エチルヘキシル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、2-エチルヘキシル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、およびアミル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート。

【0060】・ケイ皮酸のエステル、好ましくは、2-エチルヘキシル4-メトキシシンナメート、イソペンチル4-メトキシシンナメート、2-エチルヘキシル2-シアノ-3-フェニルシンナメート(オクトクリレン)。

【0061】・サリチル酸のエステル、好ましくは、2-エチルヘキシルサリチレート、4-イソプロピルベンジルサリチレート、ホモメンチルサリチレート。

【0062】・ベンゾフェノンの誘導体、好ましくは、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン。

【0063】・ベンザルマロン酸のエステル、好ましくは、ジ-2-エチルヘキシル4-メトキシベンザルマロン酸。

【0064】・トリアジン誘導体、例えば、2,4,6-トリアニリノ-(p-カルボ-2'-エチル-1'-ヘキシルオキシ)-1,3,5-トリアジンおよびオクチルトリアゾン。

【0065】・プロパン-1,3-ジオン、例えば、1-(4-tert-ブチルフェニル)-3-(4'-メトキシフェニル)プロパン-1,3-ジオン。

【0066】好適な水溶性物質は、以下の通りである。

【0067】・2-フェニルベンゾイミダゾール-5-スルホン酸、ならびにそのアルカリ金属塩、アルカリ土

類金属塩、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、アルカノールアンモニウム塩、およびグルカンモニウム塩。

・ベンゾフェノンのスルホン酸誘導体、好ましくは、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸およびその塩。

【0068】・3-ベンジリデンカンファーのスルホン酸誘導体、例えば、4-(2-オキソ-3-ボルニリデンメチル)ベンゼンスルホン酸および2-メチル-5-(2-オキソ-3-ボルニリデン)スルホン酸ならびにそれらの塩。

【0069】好適な典型的UV-Aフィルタ剤は、特に、ベンゾイルメタンの誘導体、例えば、1-(4'-tert-ブチルフェニル)-3-(4'-メトキシフェニル)プロパン-1,3-ジオンまたは1-フェニル-3-(4'-イソプロピルフェニル)プロパン-1,3-ジオンである。また、UV-AおよびUV-Bフィルタ剤は、もちろん、混合物として使用することもできる。こうした可溶性物質に加えて、不溶性顔料、すなわち、細かく分散された金属酸化物または金属塩も、この目的に好適であり、具体的には、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、ケイ酸塩(タルク)、硫酸バリウム、およびステアリン酸亜鉛が挙げられる。ここで、粒子の平均直径は、100nm未満、好ましくは5~50nm、特に15~30nmでなければならない。粒子は球状であってもよいが、それ以外にも、橢円体の形状または球体となんらかの差異を有する形状の粒子を使用することも可能である。比較的新しいクラスの光保護フィルタ剤は、微粒有機顔料、例えば、200nm未満の粒子サイズを有する2,2'-メチレンビス-(6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール)である。この化合物は、例えば、濃度50%の水性分散物として入手可能である。

【0070】二つの上記のグループの一次的な光保護フィルタ剤に加えて、紫外線が皮膚に進入したときに引き起こされる光化学反応の連鎖を阻止する酸化防止剤タイプの二次的な光保護フィルタ剤を使用することも可能である。その典型的な例は、次の通りである。アミノ酸(例えば、グリシン、ヒスチジン、チロシン、トリプトファン)およびその誘導体、イミダゾール(例えば、ウロカニン酸)およびその誘導体、D,L-カルノシン、D-カルノシンのようなペプチドおよびその誘導体(例えば、アンセリン)、カロチノイド、カロテン(例えば、 α -カロテン、 β -カロテン、リコ펜)およびその誘導体、クロロゲン酸およびその誘導体、リポ酸およびその誘導体(例えば、ジヒドロリポ酸)、オーロチオグルコース、プロピルチオウラシルおよび他のチオール(例えば、チオレドキシン、グルタチオン、システイン、シ

スチン、シスタミン、およびそれらのグリコシルエステル、n-アセチルエステル、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、アミルエステル、ブチルエステル、ラウリルエステル、パレミトイルエステル、オレイルエステル、 α -リノレイルエステル、コレステリルエステル、グリセリルエステル）ならびにそれらの塩、ジラウリルチオプロピオネート、ジステアリルチオプロピオネート、チオジプロピオン酸およびその誘導体（例えば、エステル、エーテル、ペプチド、リピド、ヌクレオチド、ヌクレオシド、および塩）、ならびに非常に低い許容投与量（例えば、 μmol 1~ μmol 1/k g）のスルホキシミン化合物（例えば、ブチオニンスルホキシミン、ホモシテインスルホキシミン、ブチオニンスルホン、ベンタ、ヘキサ、ヘプタチオニンスルホキシミン）、更には、（金属）キレート化剤（例えば、 α -ヒドロキシ脂肪酸、パルミチン酸、フィチン酸、ラクトフェリン酸）、 α -ヒドロキシ酸（例えば、クエン酸、乳酸、リンゴ酸）、フミン酸、胆汁酸、胆汁抽出物、ビリルビン、ビリベルジン、EDTA、EGTAおよびその誘導体、ユビキノンおよびユビキノールおよびそれらの誘導体、ビタミンCおよびその誘導体（例えば、アスコルビルパルミテート、Mgアスコルビルホスフェート、アスコルビルアセテート）、トコフェロールおよび誘導体（例えば、ビタミンEアセテート）、ビタミンAおよび誘導体（ビタミンAパルミテート）、ならびにベンゾイン樹脂のコニフェリルベンゾエート、ルチン酸およびその誘導体、 α -グリコシルルチン、フェルラ酸、フルフリリデングルシトール、カルノシン、ブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ノルジヒドログアヤク酸、ノルジヒドログアイアレチン酸、トリヒドロキシブチロフェノン、尿酸およびその誘導体、マンノースおよびその誘導体、スーパーオキシドジスムターゼ、亜鉛およびその誘導体（例えば、ZnO、ZnSO₄）、セレンおよびその誘導体（例えば、セレノメチオニン）、スチルベンおよびその誘導体（例えば、スチルベンオキシド、trans-スチルベンオキシド）、ならびに本発明に好適な有効成分の誘導体（塩、エステル、エーテル、糖、ヌクレオチド、ペプチド、およびリピド）。

【0071】好適な保存剤は、例えば、フェノキシエタノール、ホルムアルデヒド溶液、パラベン、ベンタジオール、またはソルビン酸である。

【0072】好適な防虫剤は、N, N-ジエチル-m-トルアミド、1, 2-ペンタジオール、またはInsect Repellent 3535であり、好適なセルフタンニング剤は、ジヒドロキシアセトンであり、香料油としては、以下に例示するが、天然および合成芳香剤の混合物が挙げられる。天然芳香剤は、花（ユリ、ラベンダ、バラ、ジャスミン、ネロリ、イランイラン）、茎および葉（ゼラニウム、パチュリ、ブチグレン）、果

実（アニシード、コリアンダ、キャラウェイ、ビャクシン）、果皮（ベルガモット、レモン、オレンジ）、根（メース、アンゼリカ、セロリ、カルダモン、コスツス、アイリス、タイム）、針葉および枝（スプレース、欅、松、矮性松）、樹脂およびパルサム（ガルバヌム、エレミ、ベンゾイン、ミルラ、オリバナム、オボボナックス）からの抽出物である。このほかの好適なものとしては、動物原料、例えば、シベットおよびカストリウムが挙げられる。典型的な合成芳香化合物は、エステルタイプ、エーテルタイプ、アルデヒドタイプ、ケトンタイプ、アルコールタイプ、および炭化水素タイプの製品である。エステルタイプの芳香化合物は、例えば、ベンジルアセテート、フェノキシエチルソブチレート、p-tert-ブチルシクロヘキシルアセテート、リナリルアセテート、ジメチルベンジルカルビニルアセテート、フェニルエチルアセテート、リナリルベンゾエート、ベンジルホルムエート、エチルメチルフェニルグリシデート、アリルシクロヘキシルプロピオネート、スチラリルプロピオネート、およびベンジルサリチレートである。エーテルとしては、例えば、ベンジルエチルエーテルが挙げられ、アルデヒドとしては、例えば、8~18個の炭素原子を有する直鎖状アルカナール、シトラール、シトロネラール、シトロネリルオキシアセトアルデヒド、シクラメンアルデヒド、ヒドロキシシトロネラール、リリアール、およびブルゲオナールが挙げられ、ケトンとしては、例えば、イオノン、 α -イソメチルイオノン、およびメチルセドリルケトンが挙げられ、アルコールとしては、アнетール、シトロネロール、オイゲノール、イソオイゲノール、グラニオール、リナロオール、フェニルエチルアルコール、およびテルピネオールが挙げられ、炭化水素としては、主として、テルペンおよびパルサムが挙げられる。しかしながら、好ましくは、一緒にになって心地よい香りを生じる異なる芳香剤の混合物を使用する。ほとんどの場合に芳香成分として使用されている比較的低揮発性の精油もまた、香料油として好適であり、具体的には、セージ油、カミツレ油、チョウジ油、バーム油、ハッカ油、桂葉油、ライム油、トウショウ油、ペチバ油、オリバナム油、ガルバナム油、ラボラム（labo l anum）油、ラバンジン油が挙げられる。好ましくは、ベルガモット油、ジヒドロミルセノール、リリアール、リラール、シトロネロール、フェニルエチルアルコール、 α -ヘキシルシンナムアルデヒド、グラニオール、ベンジルアセトン、シクラメンアルデヒド、リナロオール、ボイサンブレンフォルテ（bois ambrene forte）、アンブロキサン、インドール、ヘジオン（Hedione）、サンデリス（sandel ice）、レモン油、マンダリン油、オレンジ油、アリルアミルグリコレート、シクロペルタール（cyclo overta1）、ラバンジン油、サルビアセージ油、 β -ダマスクーン、ゼラニウム油バーボン

(bourbon)、シクロヘキシルサリチレート、ベルトフィクスセウール(Vertofix Coeur)、イソ-Eースーパー(Iso-E-Super)、フィクソリドNP(Fixolide NP)、エベルニル(Evernyl)、イラルデインガンマ、フェニル酢酸、グラニルアセテート、ベンジルアセテート、ローズオキシド、ロミラット(Romillat)、イロチル(Irotyl)、およびフロラマット(Floram)を単独でまたは混合物として使用する。

【0073】好適な脱臭剤有効成分は、例えば、通常の香料の成分である臭気吸収剤のような臭気マスキング剤であり、具体的には、公開特許公報DE-P 40 0 9347に記載のフィロシリケート、その中でも特に、モンモリロナイト、カオリナイト、イライト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ベントナイト、スマクタイトが挙げられ、そのほかに、例えば、リシノール酸の亜鉛塩が挙げられる。抗菌剤もまた、本発明に係る水中油型エマルションに導入するのに好適である。有利な物質としては、例えば、2, 4, 4' - トリクロロ-2' - ヒドロキシジフェニルエーテル(Irgasan)、1, 6-ジ(4-クロロフェニルビグアニド)ヘキサン(クロロヘキシジン)、3, 4, 4' - トリクロロカルバニリド、第四級アンモニウム化合物、チョウジ油、ハッカ油、タイム油、トリエチルシトレイト、ファルネソール(3, 7, 11-トリメチル-2, 6, 10-ドデカトリエン-1-オール)、ならびに公開特許公報DE-198 55 934、DE-37 40 186、DE-39 38 140、DE-42 04 321、DE-42 29 70 7、DE-42 29737、DE-42 38 08 1、DE-43 09 372、およびDE-43 2 4 219に記載の有効薬剤が挙げられる。更に通常の制汗剤有効成分も同様に、特に収斂剤が、本発明に係る

調製物で有利に使用することができる。例えば、アルミニウムクロロハイドレート(「ACH」)やアルミニウムジルコニウムグリシン塩(「ZAG」)のような塩基性塩化アルミニウムが挙げられる。

【0074】使用しうる染料は、化粧用として許容される好適な物質であり、例えば、Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft [Dyes Commission of the German Research Society]からの刊行物“Kosmetische Farbemittel”[Cosmetic Colorants], Verlag Chemie, Weinheim, 1984, pp. 81-106に列挙されている。これらの染料は、通常、全混合物を基準にして0.001~0.1重量%の濃度で使用される。

【0075】好適な有効成分としては、例えば、トコフェロール、トコフェロールアセテート、トコフェロールパルミテート、アスコルビン酸、デオキシリボ核酸、レチノール、ビサボロール、アラントイン、フィタントリオール、パンテノール、AHA酸、アミノ酸、セラミド、プロソイドセラミド、精油、植物抽出物、およびビタミン複合体が挙げられる。

【0076】本発明に係る水中油型エマルションの更なる実施形態には、油溶性シリコーン化合物、特に、揮発性環状ポリジメチルシロキサンが含まれていないものが含まれる。

【0077】

【実施例】基準実施例1~5: 本発明に係る一般式(I)で表されるポリエーテルシロキサンの例を、以下の表に列挙する。

【0078】

【表1】

| 実施例 | n | MWシリコーン基 | m | x | y | z | MWポリエーテル基 | ポリエーテル基の重量比率[%] 単位* |
|-----|-----|----------|---|----|----|----|-----------|---------------------|
| 1 | 66 | 5048 | 3 | 13 | 0 | 1 | 1262 | 20 |
| 2 | 50 | 3837 | 3 | 15 | 10 | 15 | 2626 | 41 |
| 3 | 200 | 14952 | 3 | 13 | 20 | 1 | 3582 | 19 |
| 4 | 100 | 7542 | 3 | 11 | 17 | 1 | 3058 | 29 |
| 5 | 150 | 11247 | 3 | 19 | 3 | 29 | 2194 | 16 |

*式(I)に従って計算した。

【0079】本発明に係る水中油型エマルションの例を、以下に列挙する。

【0080】実施例1:

【0081】

【表2】

| | | |
|---|---------------------------------|-------|
| A | ポリエーテルシロキサン 基準実施例5 | 2.0% |
| | カプリル酸/カプリン酸トリグリセリド | 10.4% |
| | エチルヘキシルステアレート | 5.0% |
| | 鮭油 (30mPas) | 5.0% |
| | トコフェリルアセテート | 1.0% |
| B | グリセロール | 2.0% |
| | パンテノール | 1.0% |
| | アラントイン | 0.1% |
| | アルコール(エタノール) | 10.0% |
| | 水 | 66.2% |
| C | TEGO (登録商標) Carbomer 140 (カルボマ) | 0.15% |
| | TEGO (登録商標) Carbomer 141 (カルボマ) | 0.15% |
| | キサンタンガム | 0.1% |
| | エチルヘキシルステアレート | 1.6% |
| D | 水酸化ナトリウム(10%, 水中) | 0.7% |
| | 保存剤、香料 | 適量 |

【0082】実施例2:

【表3】

【0083】

| | | |
|---|---------------------------------|-------|
| A | ポリエーテルシロキサン 基準実施例4 | 2.3% |
| | ABIL (登録商標) B8863 ¹⁾ | 0.3% |
| | カプリル酸/カプリン酸トリグリセリド | 10.4% |
| | イソヘキサデカン | 5.0% |
| B | 水 | 79.3% |
| C | TEGO (登録商標) Carbomer 140 (カルボマ) | 0.3% |
| | キサンタンガム | 0.1% |
| | 鮭油 (30mPas) | 1.6% |
| D | 水酸化ナトリウム(10%, 水中) | 0.7% |
| | 保存剤、香料 | 適量 |

1) ABIL (登録商標) B8863: 全分子質量に対するポリエーテル基の重量比率が76%である樹型ポリエーテルシロキサン。

【0084】実施例3:

【表4】

【0085】

| | | |
|---|---|-------|
| A | ポリエーテルシロキサン 基準実施例1 | 2.0% |
| | C12-15-アルキルベンゾエート | 3.0% |
| | デシルココエート | 2.0% |
| | イソプロピルパルミテート | 0.4% |
| | アボカド油 | 1.0% |
| | 4-メチルベンジリデンカンファー | 3.0% |
| | エチルヘキシルメトキシシナメート | 2.5% |
| | イソアミルp-メトキシシナメート | 2.5% |
| | ブチルメトキシジベンゾイルメタン | 2.0% |
| | トコフェリルアセテート | 0.5% |
| B | TEGO (登録商標) SMO80 (ポリソルベート80) | 0.2% |
| | グリセロール | 2.0% |
| | EDTA | 0.1% |
| | Glucare (登録商標) S (ナトリウムカルボキシメチルペータグルカン) | 0.1% |
| | 水 | 75.9% |
| C | TEGO (登録商標) Carbomer 140 (カルボマ) | 0.15% |
| | TEGO (登録商標) Carbomer 141 (カルボマ) | 0.15% |
| | キサンタンガム | 0.1% |
| | イソプロピルパルミテート | 1.6% |
| D | 水酸化ナトリウム(10%, 水中) | 0.8% |
| | 保存剤、香料 | 適量 |

【0086】実施例4:

【表5】

【0087】

| | | |
|---|--|-------|
| A | ポリエーテルシロキサン 基準実施例2 | 2.0% |
| C | 12-15アルキルベンゾエート | 3.0% |
| | デシルコエート | 2.0% |
| | イソプロピルパルミテート | 0.4% |
| | アボカド油 | 1.0% |
| | エチルヘキシルメトキシンナメート | 5.0% |
| | イソアミルp-メトキシンナメート | 5.0% |
| | トコフェリルアセテート | 0.5% |
| B | TEGO (登録商標) SMO80 (ポリソルベート80) | 0.2% |
| | グリセロール | 2.0% |
| | Glucare (登録商標) S (ベータグルカン) | 0.1% |
| | 水 | 68.6% |
| C | TEGO (登録商標) Carbomer140 (カルボマ) | 0.15% |
| | TEGO (登録商標) Carbomer141 (カルボマ) | 0.15% |
| | キサンタンガム | 0.1% |
| | イソプロピルパルミテート | 1.6% |
| D | Tinosorb M (メチレンビスベンゾトリアゾリルテトラメチルブチルフェノール) (50%) | 8.0% |
| E | 水酸化ナトリウム (10%、水中) | 0.8% |
| | 保存剤、香料 | 適量 |

【0088】実施例5:

【表6】

【0089】

| | | |
|---|--------------------------------|--------|
| A | ポリエーテルシロキサン 基準実施例3 | 1.5% |
| | TEGINACID (登録商標) C (セテアレス-25) | 0.5% |
| | ステアリルアルコール | 2.0% |
| | グリセリルステアレート | 1.0% |
| | ステアリン酸 | 1.0% |
| | イソプロピルパルミテート | 5.0% |
| | エチルヘキシルステアレート | 5.0% |
| | 鉱油 (30mPas) | 3.2% |
| | トコフェリルアセテート | 0.3% |
| B | グリセロール | 2.0% |
| | パンテノール | 0.5% |
| | アラントイン | 0.2% |
| | 水 | 76.96% |
| C | TEGO (登録商標) Carbomer134 (カルボマ) | 0.1% |
| | 鉱油 (30mPas) | 0.4% |
| D | 水酸化ナトリウム (10%、水) | 0.25% |
| | 保存剤、香料 | 適量 |

【0090】実施例6:

【表7】

【0091】

| | | |
|---|--------------------------------|--------|
| A | ポリエーテルシロキサン 基準実施例1 | 1.5% |
| | PEG-100ステアレート | 0.5% |
| | ステアリルアルコール | 2.0% |
| | ステアリン酸 | 2.0% |
| | カプリル酸/カプリン酸トリグリセリド | 7.0% |
| | エチルヘキシルステアレート | 6.2% |
| | トコフェリルアセテート | 0.3% |
| B | グリセロール | 2.0% |
| | パンテノール | 0.5% |
| | アラントイン | 0.2% |
| | 水 | 76.96% |
| C | TEGO (登録商標) Carbomer134 (カルボマ) | 0.1% |
| | 鉱油 (30mPas) | 0.4% |
| D | 水酸化ナトリウム (10%、水) | 0.25% |
| | 保存剤、香料 | 適量 |

【0092】実施例7:

【表8】

【0093】

| | | |
|---|---------------------------------|---------|
| A | ポリエーテルシロキサン 基準実施例4 | 1. 5% |
| | TEGINACID (登録商標) C (セテアレス-25) | 0. 5% |
| | ステアリルアルコール | 1. 5% |
| | グリセリルステアレート | 2. 5% |
| | ステアリルヘプタノエート | 3. 0% |
| | セテアリルエチルヘキサノエート | 7. 0% |
| | デシルオレエート | 3. 5% |
| B | グリセロール | 3. 0% |
| | パンテノール | 0. 5% |
| | 水 | 76. 16% |
| C | TEGO (登録商標) Carbomer 134 (カルボマ) | 0. 1% |
| | 鉱油 (30mPas) | 0. 4% |
| D | 水酸化ナトリウム (10%、水中) | 0. 25% |
| | 保存剤、香料 | 適量 |

【0094】実施例8、比較例1および2：

【表9】

【0095】

| | 実施例 | 比較例1 | 比較例2 | 8 |
|---|---------------------------------|--------|--------|--------|
| A | ポリエーテルシロキサン 基準実施例3 | - | - | 1. 8% |
| | ABIL (登録商標) B8863 ¹⁾ | 1. 8% | 1. 8% | - |
| | セテアレス-25 | - | 0. 2% | 0. 2% |
| | グリセリルステアレート | 2. 0% | 2. 0% | 2. 0% |
| | ステアリルアルコール | 1. 0% | 1. 0% | 1. 0% |
| | 鉱油 | 5. 0% | 5. 0% | 5. 0% |
| | エチルヘキシルステアレート | 5. 0% | 5. 0% | 5. 0% |
| | イソプロピルパルミテート | 5. 0% | 5. 0% | 5. 0% |
| B | グリセロール | 2. 0% | 2. 0% | 2. 0% |
| | 水 | 80. 0% | 80. 0% | 80. 0% |

¹⁾ ABIL (登録商標) B8863: 全分子質量に対するポリエーテル基の重量比率が76%である樹型ポリエーテルシロキサン。

【0096】調製：相Aおよび相Bを別々に70°Cまで加熱してから一緒にし、1分間かけて混合物を強力にホモジナイズした。次に、攪拌しながら水浴中で冷却した。比較例1のエマルジョンは、冷却後、水のようにさらさらした状態のままであり、増稠剤は、不均質な塊として存在した。比較例2のエマルジョンは、クリーム様固体であったが、エマルジョンは著しく不均質な砂目状であった。一方、本発明に係る実施例8のエマルジョンは、室温まで冷却した後、平滑で均質な外観を呈した。

【0097】この比較から分かるように、有機共乳化剤

セテアレス-25と組み合わせて本発明による基準実施例3のポリエーテルシロキサンを含有するクリームは、高温法を用いても問題なく調製することができる。一方、セテアレス-25と組み合わせてポリエーテルシロキサンABIL (登録商標) B8863を含有するクリームは調製できなかった。

【0098】実施例9、比較例3および4：

【0099】

【表10】

| | 実施例 | 9 | 比較例3 | 比較例4 |
|---|--|--------|--------|--------|
| A | ポリエーテルシロキサン 基準実施例3 | 1. 0% | | |
| | Hostaphat (登録商標) KL340N (トリラウレス-4ホスフェート) | | 1. 0% | |
| | ABIL (登録商標) B8852 ¹⁾ | | | 1. 0% |
| | 鉱油 | 8. 0% | 8. 0% | 8. 0% |
| | オクチルパルミテート | 5. 0% | 5. 0% | 5. 0% |
| | カプリル酸/カプリン酸トリグリセリド | 6. 0% | 6. 0% | 6. 0% |
| B | グリセロール | 2. 8% | 2. 8% | 2. 8% |
| | 水 | 75. 0% | 75. 0% | 75. 0% |
| C | 水酸化ナトリウム (10%、水中) | 0. 7% | 0. 7% | 0. 7% |
| D | TEGO (登録商標) Carbomer 140 (カルボマ) | 0. 2% | 0. 2% | 0. 2% |
| | キサンタンガム | 0. 2% | 0. 2% | 0. 2% |
| | オクチルパルミテート | 1. 1% | 1. 1% | 1. 1% |

¹⁾ ABIL (登録商標) B8852: 全分子質量に対するポリエーテル基の重量比率が6.7%である樹型ポリエーテルシロキサン。

【0100】調製：均質になるまで相Aを混合し、次に、相Bに添加した。混合物を強力にホモジナイズした。その後、穏やかに攪拌しながら相Cを添加した。最後に相Dを添加し、再び混合物を短時間ホモジナイズし

た。

【0101】調製後、実施例9に係る処方物は、粘度9.0Pasを有する平滑で均質なエマルジョンを形成した。また、比較例3に係る処方物は、粘度4.5Pa

sを有する平滑で均質なエマルションを形成した。比較例4に係る処方物は、カルボマ/キサンタンガム分散物を添加した後、ガラス状の不均質なエマルションになり、わずか数分後に分離した。

【0102】この比較から分かるように、カルボマやキサンタンガムなどの親水性コロイドの増粘および安定化作用に及ぼす乳化剤の影響に違いが見られる。こうした作用は、実際上、本発明によるシリコーンポリエーテルによって損なわれることはない。これに対して、その増粘作用は市販の有機乳化剤によって損なわれ、市販の樹型シリコーンポリエーテルABIL B8852の場合には安定化作用さえも抑制される。

【0103】実施例10：パネル試験において、2種のボディローションの適用性を比較するように20人の被験者に依頼した。一方のローションには、乳化剤として基準実施例3に係るポリエーテルシロキサンが2%含まれており、他方のローションには、市販の有機乳化剤Eumulgin (登録商標) VL75 (ラウリルグルコシド、ポリグリセロール-2ジポリヒドロキシステアレート、グリセロール、および水の配合物、4%、これは乳化剤有効成分2%に相当する) が含まれていた。それ以外は同じ処方であった。

【0104】結果：展着性および吸収挙動に関して、2種のローションは実際上同等であるとの評価が得られた。しかしながら、ローションを完全に吸収させた後の皮膚感触に関して、ポリエーテルシロキサンの場合の方が有機乳化剤の場合よりも、平滑さ/軟らかさおよびビロード感触/絹感触の程度が大きいとの評価が得られた。20人の被験者のうちの17人は、ポリエーテルシロキサンを含有しているローションを好ましいローションとして選択した。

【0105】実施例11：パネル試験において、2種のボディローションの適用性を比較するように5人の被験

者に依頼した。一方のローションには、乳化剤として基準実施例5に係るポリエーテルシロキサンが3%含まれており、他方のローションには、市販のポリエーテルシロキサンABIL B8843 (全分子質量に対するポリエーテル基の重量比率が6.7%である樹型ポリエーテルシロキサン) が含まれていた。それ以外は同じ処方であった。

【0106】結果：展着性および吸収挙動に関して、2種のローションは実際上同等であるとの評価が得られた。しかしながら、ローションを完全に吸収させた後の皮膚感触に関して、本発明に係るポリエーテルシロキサンの場合には、平滑さ/軟らかさおよびビロード感触/絹感触があるとの評価が得られ、市販のポリエーテルシロキサンの場合には、乾いていてざらざらした感じであるとの評価が得られた。5人の被験者全員が、本発明に係るポリエーテルシロキサンを含有しているローションの方を好んだ。

【0107】実施例12：パネル試験において、2種のクリームを直接比較するように27人の被験者に依頼した。クリーム1には、基準実施例4に係るポリエーテルシロキサンと共乳化剤としてのセテアレス-25とが組み合わされて含まれており、クリーム2には、乳化剤としてセテアレス-25だけが含まれていた (クリーム1およびクリーム2の処方を参照されたい)。図1は、パネル試験の結果を示している。展着性および吸収性に関して、クリーム1の方がかなり好まれた。また、保護効果に関して、クリーム1の方がわずかに多く好まれた。クリーム1の皮膚感触についても、クリーム2のものよりもかなり好まれた。この結果、大多数の被験者がクリーム1を選択した。

【0108】クリーム1

【0109】

【表11】

| | | |
|---|---------------------------------|-------|
| A | 基準実施例4に係るポリエーテルシロキサン | 1.5% |
| | セテアレス-25 | 1.0% |
| | グリセリルステアレート | 2.5% |
| | ステアリルアルコール | 1.5% |
| | ステアリン酸 | 1.0% |
| | カブリル酸/カブリン酸トリグリセリド | 6.0% |
| | セテアリルエチルヘキサノエート | 6.5% |
| B | グリセロール | 2.0% |
| | 水 | 77.5% |
| C | TEGO (登録商標) carbomer 134 (カルボマ) | 0.1% |
| | 流動パラフィン | 0.4% |

【0110】クリーム2

【0111】

【表12】

| | | |
|---|---------------------------------|-------|
| A | セテアレス-25 | 2.0% |
| | グリセリルステアレート | 2.5% |
| | ステアリルアルコール | 1.5% |
| | ステアリン酸 | 1.0% |
| | カブリル酸/カブリン酸トリグリセリド | 6.5% |
| | セテアリルエチルヘキサノエート | 6.5% |
| B | グリセロール | 2.0% |
| | 水 | 77.5% |
| C | TEGO (登録商標) Carbomer 134 (カルボマ) | 0.1% |
| | 流動パラフィン | 0.4% |

【0112】実施例13：パネル試験において、2種のクリームを直接比較するように20人の被験者に依頼した。クリーム3には、基準実施例2に係るポリエーテルシロキサンと共に乳化剤としてのセテアレス-25とが組み合わされて含まれており、クリーム4には、乳化剤としてセテアレス-25だけが含まれていた（クリーム3およびクリーム4の処方を参照されたい）。図2は、パ

ネル試験の結果を示している。展着性、吸収性、白化性、粘着性、およびすべすべ感／ざらつき感に関して、クリーム3の方がクリーム4よりもかなり好まれた。

【0113】クリーム3

【0114】

【表13】

| | | |
|---|----------------------|--------|
| A | 基準実施例2に係るポリエーテルシロキサン | 1. 8% |
| | セテアレス-25 | 0. 2% |
| | グリセリルステアレート | 1. 5% |
| | ステアリルアルコール | 2. 5% |
| | ステアリン酸 | 1. 0% |
| | 流動パラフィン | 6. 5% |
| | エチルヘキシルステアレート | 6. 5% |
| B | グリセロール | 3. 0% |
| | 水 | 77. 0% |

【0115】クリーム4

【表14】

【0116】

| | | |
|---|---------------|--------|
| A | セテアレス-25 | 2. 0% |
| | グリセリルステアレート | 1. 5% |
| | ステアリルアルコール | 2. 5% |
| | ステアリン酸 | 1. 0% |
| | 流動パラフィン | 6. 5% |
| | エチルヘキシルステアレート | 6. 5% |
| B | グリセロール | 3. 0% |
| | 水 | 77. 0% |

【0117】実施例14：基準実施例1に係るポリエーテルシロキサンを含有するサンスクリーンローションの耐水度を、Co1ipalに従って in vivo で試験した。この目的のために、光防御指数を測定する。測定は、処置部位を湿潤させた後、もう一度行う。湿潤前、ローションの日焼け防止指数は14であり、湿潤後、日焼け防止指数は10であった。このことは耐水度が71%であることに相当する。耐水度が少なくとも50%で

ある場合、製品には耐水性があるとみなすことができる。特に、特筆すべき点として、この処方物には、耐水度を増大させるために意図的に使用される成分、例えば、皮膜形成性ポリマなどは含まれていない。

【0118】サンスクリーンローション

【0119】

【表15】

| | | |
|---|---|--------|
| A | 基準実施例1に係るポリエーテルシロキサン ¹⁾ | 1. 7% |
| | ABIL (登録商標) B8863 | 0. 3% |
| | C12-15アルキルベンゾエート | 3. 0% |
| | 流動パラフィン | 3. 4% |
| | 4-メチルベンジリデンカンファー | 3. 0% |
| | エチルヘキシルメトキシシンナメート | 2. 5% |
| | ブチルメトキシジベンゾイルメタン | 2. 0% |
| | イソアミルp-メトキシシンナメート | 2. 5% |
| | トコフェリルアセテート | 0. 5% |
| B | TEGO (登録商標) SMO80 (ポリソルベート80) | 0. 2% |
| | グリセロール | 2. 0% |
| | EDTA | 0. 1% |
| | Glucare (登録商標) S (ナトリウムカルボキシメチルベータグルカン) | 0. 1% |
| | 水 | 75. 9% |
| C | TEGO (登録商標) Carbomer140 (カルボマ) | 0. 15% |
| | TEGO (登録商標) Carbomer141 (カルボマ) | 0. 15% |
| | キサンタンガム | 0. 1% |
| | イソプロピルパルミテート | 1. 6% |
| D | 水酸化ナトリウム (10%, 水中) | 0. 8% |
| | 保存剤、香料 | 適量 |

¹⁾ ABIL (登録商標) B8863: 全分子質量に対するポリエーテル基の重量比率为76%である樹型ポリエーテルシロキサン。

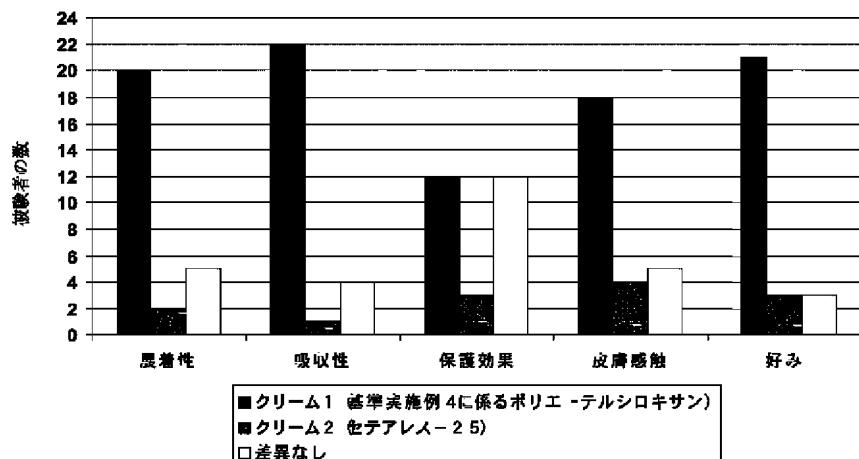
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例12のパネル試験の結果を示す図である。

【図2】図2は、実施例13のパネル試験の結果を示す図である。

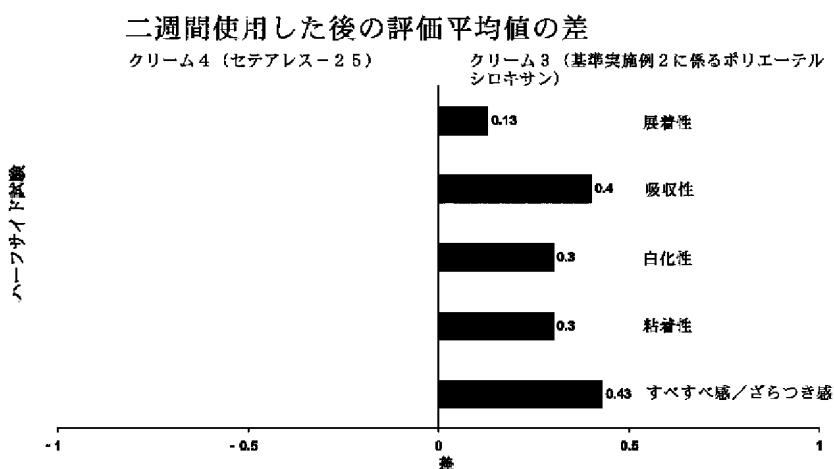
【図1】

図1：クリーム1および2を用いたパネル試験の結果



【図2】

図2:クリーム3および4を用いたパネル試験の結果



フロントページの続き

| (51) Int.C1. ⁷ | 識別記号 | F I | (参考) |
|---------------------------|--------|---------|--------|
| A 6 1 K | 47/10 | A 6 1 K | 47/10 |
| | 47/12 | | 47/12 |
| | 47/14 | | 47/14 |
| | 47/34 | | 47/34 |
| | 47/46 | | 47/46 |
| C 0 8 K | 5/00 | C 0 8 K | 5/00 |
| C 0 8 L | 83/04 | C 0 8 L | 83/04 |
| | 101/14 | | 101/14 |

(72)発明者 クラウス イエンニ
ドイツ国, ディー-58454 ヴィッテン,
マートヴェーク 28 シー